

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251853

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C23C 16/44
C23C 16/40
H01L 21/31

(21)Application number : 09-063014

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 17.03.1997

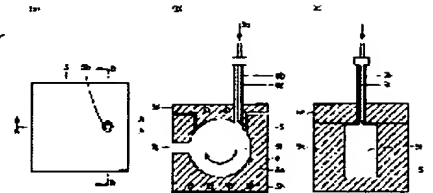
(72)Inventor : SANKOU MIKIO
KAWAHARA TAKAAKI
TARUYA MASAYOSHI
HORIKAWA TAKESHI

(54) CHEMICAL VAPOR DEPOSITION DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical vapor deposition device by which the generation of such foreign matter as residue is reduced in the device.

SOLUTION: This chemical vapor deposition device is provided with a CVD material vessel, a vaporizer 5 and a reactor. A practically columnar vaporization chamber 5f is formed in the vaporizer 5. A nozzle 5c is attached to a periphery 6 corresponding to the cylindrical side face of the vaporization chamber. A raw material transport pipeline connecting hole is furnished to the periphery 6. The CVD material is introduced into the vaporization chamber and vaporized. The vaporized CVD material is sent to the reactor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251853

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

C

16/40

16/40

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

C

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-63014

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月17日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 山向 幹雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 川原 孝昭

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 多留谷 政良

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

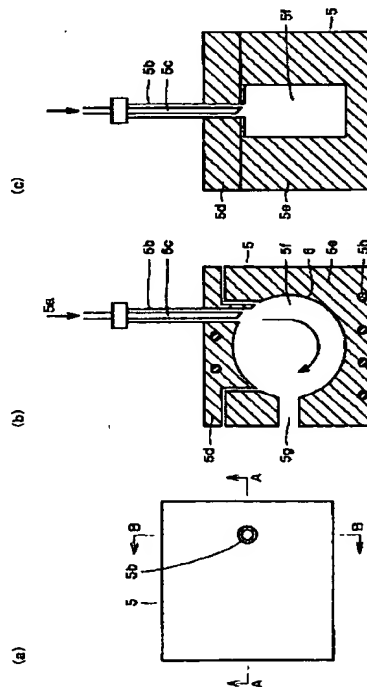
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学気相成長装置

(57) 【要約】

【課題】 装置内の残渣等の異物の発生が低減される化学気相成長装置を提供する。

【解決手段】 化学気相成長装置は、CVD原料容器、気化器5、反応器を備えている。気化器5には、実質的に円柱形状をなした気化室5fが形成されている。ノズル5cが気化室の円筒状側面に相当する周面6に取り付けられている。原料輸送配管接続孔が周面6に設けられている。CVD原料が気化室内に導入され、気化する。気化したCVD原料が反応器へ送られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、
前記原料容器と接続され、前記原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、
前記気化器と接続され、前記気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置であって、
前記気化器は、実質的に円柱形状をなす空間を含む気化室を有し、
前記原料容器から供給されるCVD原料が、前記円柱形状をなす空間を囲む円筒状側面から前記気化室へ導入され、気化したCVD原料が前記円筒状側面から前記反応器へ送られる、化学気相成長装置。

【請求項2】 前記原料容器から供給されるCVD原料は、前記円筒状側面に沿うように前記気化室へ導入される、請求項1記載の化学気相成長装置。

【請求項3】 前記円柱形状をなす空間を囲む面には複数の凹凸部が形成されている、請求項1または2に記載の化学気相成長装置。

【請求項4】 金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、
前記原料容器と接続され、前記原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、
前記気化器と接続され、前記気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置であって、
前記気化器は、前記原料容器から供給されるCVD原料を気化させる気化室と、
前記CVD原料を前記気化室へ導入するための、ノズル先端部と前記ノズル先端部に接続され、前記ノズルの外径より大きい外径を有するノズル肉厚部とを含むノズルとを有した、化学気相成長装置。

【請求項5】 金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、
前記原料容器と接続され、前記原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、
前記気化器と接続され、前記気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置であって、
前記気化室から前記反応器へ気化されたCVD原料を送るための原料輸送配管と、
前記原料輸送配管に洗浄液を導入するための洗浄液供給手段と、
前記原料輸送配管に導入された前記洗浄液を排出するための洗浄液排出手段とを有する、化学気相成長装置。

【請求項6】 前記気化器は、
前記原料容器から供給されるCVD原料を気化させる気化室と、
前記CVD原料を前記気化室へ導入するためのノズルを

含むノズル配管とを有し、

前記ノズル配管と前記原料輸送配管とは、前記気化室を介して実質的に鉛直方向に沿ってそれぞれ前記気化室に取り付けられ、前記洗浄液供給手段は、前記ノズル配管近傍に設けられ、

前記洗浄液排出手段は、前記反応器近傍の前記原料輸送配管に設けられている、請求項5記載の化学気相成長装置。

【請求項7】 金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、
前記原料容器と接続され、前記原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、
前記気化器と接続され、前記気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置であって、
前記反応器は、前記気化器から送られた気化したCVD原料と酸化剤とを混合する混合器を含み、
前記混合器は、
気化したCVD原料に酸化剤を供給するための酸化剤供給配管と、
前記酸化剤供給配管に設けられた、酸化剤が流れる方向に沿って形成された螺旋状の側溝と加熱手段とを含む加熱部とを有する、化学気相成長装置。

【請求項8】 金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、
前記原料容器と接続され、前記原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、
前記気化器と接続され、前記気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置であって、
前記反応器は、基板を加熱するための加熱手段と前記気化されたCVD原料を前記基板に吹付けるためのガスノズルとを有し、
前記ガスノズルの表面に、熱線に対して所定の反射率を超える処理か、または、熱線に対して所定の熱吸収性を超える処理が施されている、化学気相成長装置。

【請求項9】 金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、
前記原料容器と接続され、前記原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、
前記気化器と接続され、前記気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置であって、
前記反応器は、壁面によって囲まれた反応室を有し、
前記反応室の内壁面を不活性被覆層にて被覆するとともに、前記内壁面を300～500℃の温度範囲で加熱する、化学気相成長装置。

【請求項10】 前記気化器は、CVD原料を前記気化器へ導入するためのノズルと、
前記ノズルを挿入したノズル挿入配管とを有し、

前記ノズル挿入配管に不活性ガスを導入するとともに、前記ノズル挿入配管に導入された前記不活性ガスを前記ノズル側から吹出させる、請求項1～3、5、7～9のいずれかに記載の化学気相成長装置。

【請求項11】 前記ノズルはステンレスから形成されている、請求項10記載の化学気相成長装置。

【請求項12】 前記ノズルの内周面に、テフロンを被覆した、請求項11記載の化学気相成長装置。

【請求項13】 前記金属化合物として、Ba、Sr、Tiをそれぞれ含む有機金属錯体を用い、前記溶媒として、有機溶媒を用いる、請求項1～12のいずれかに記載の化学気相成長装置。

【請求項14】 前記有機金属錯体として、バリウムジビバロイルメタナート $[Ba(DPM)_2]$ 、ストロンチウムジビバロイルメタナート $[Sr(DPM)_2]$ およびチタニルジビバロイルメタナート $[TiO(DPM)_2]$ を用い、前記有機溶媒として、テトラヒドロフラン[THF]を用いる、請求項13記載の化学気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学気相成長装置に関し、特に、半導体メモリなどの誘電体薄膜を形成するための化学気相成長装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体メモリやデバイスの高集積化が急速に進んでいる。たとえば、ダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)では、3年間にビット数が4倍という急激なペースである。これはデバイスの高集積化、低消費電力化、低コスト化等の目的のためである。しかし、いかに集積度が向上してもDRAMの構成要素であるキャパシタは一定の容量を持たなければならない。このため、キャパシタ絶縁膜の材料の膜厚を薄くする必要があり、今まで用いられてきた SiO_2 では薄膜化の限界が生じた。

【0003】そこで、材料を変更してキャパシタ絶縁膜の誘電率を上げることができれば、薄膜化と同様に容量を確保することができる。このため、高誘電率材料からなる薄膜をメモリデバイスのキャパシタ絶縁膜に利用する研究が各社で盛んに行なわれている。

【0004】このようなキャパシタ絶縁膜に要求される性能としては、上述したように高誘電率を有する薄膜であること、リーク電流が小さいことが最も重要である。すなわち、高誘電率材料を用いるかぎりにおいては、できるかぎり薄い膜で、かつ、リーク電流を最小にする必要がある。開発目標としては、一般的に SiO_2 換算膜厚で0.5nm以下および1V印加時のリーク電流密度として、 $2 \times 10^{-7} A/cm^2$ 以下が望ましいとされている。

【0005】また、段差のあるDRAMのキャパシタ用

電極上に薄膜として形成するためには、複雑な形状の表面への被覆が良好なCVD法が有利である。CVD法では、高誘電率を有する薄膜の原料として、特定の金属を含んだ有機金属錯体を有機溶媒に溶解させた液体原料が用いられる。その液体原料を気化させ、その気体を基板等に吹付けることによって高誘電率の薄膜が形成される。

【0006】しかしながら、液体原料として安定で良好な気化特性を有するものが存在しないことが大きな問題となっていた。これは、主として有機金属錯体として多く用いられているβ-ジケトン系のジビバロイルメタン(DPM)と金属との化合物の加熱による気化特性が良好でないことによるものである。

【0007】このような状況下において、本発明者らは、特開平6-158328号公報において有機金属錯体をテトラヒドロフラン(THF)という有機溶剤に溶解した液体原料を用いることによって気化特性を飛躍的に向上させたCVD原料を提案した。しかしながら、この液体原料を従来からある液体原料用CVD装置に適用し、誘電体膜を作成したところ、必ずしも良好な結果が得られないことが判明した。

【0008】そこで、発明者らは液体原料を十分に気化させて反応室に安定供給できる液体原料用CVD装置を提案した(特開平6-310444号公報、特開平7-094426号公報)。

【0009】また、金属としてチタンを含む有機金属錯体は、一般的にTTIP $[Ti(O-i-Pr)_4]$ がよく使用されている。これを、DPM系の $TiO(DPM)_2$ に変更することにより薄膜のカバレッジが飛躍的に向上すること、さらに、比較的アモルファスな膜を形成しやすい成膜初期において、アニールにより初期膜を結晶化させた後、2層目の膜を堆積するという2ステップ成膜が単層膜に比べて良好な表面モロロジーと電気的特性を得るのに有効であることなどを提案した(特開平7-268634号公報)。

【0010】さらに、成膜時の様子を光学的にインシチュにモニタできるようFTIR等を具備した液体原料用CVD装置を提案した。また、液体原料を気化させる溶液気化CVD法によって形成されるBST膜に適した下部電極構造等を提案した(特開平8-176826号公報、特開平8-186103号公報)。

【0011】しかしながら、この液体原料用CVD装置(以下「溶液気化CVD装置」と記す)を用いて誘電体膜の作成を行なっても、必ずしも良質な膜(電気的特性を含む)を安定して形成できるわけではないことがわかった。

【0012】ここで、従来の溶液気化CVD装置について説明する。図15を参照して、溶液気化CVD装置は、CVD原料容器103、気化器105、反応室111を備えている。CVD原料容器103には、所定の金

属を含む有機金属錯体を有機溶媒に溶解させた液体のCVD原料が貯蔵されている。気化器105は、原料供給器115によって送られた液体のCVD原料を気化させる。気化したCVD原料は、ミキサー部107において、酸化剤としての酸素と混合される。なお、酸素は酸化剤供給配管121から送られる。気化し酸素と混合されたCVD原料は、ガスノズル111dから基板111c上に吹付けられる。基板111cは、反応室111eのステージ111b上に載置されている。

【0013】次に、上記溶液気化CVD装置による成膜について説明する。CVD原料容器103に加圧管113により窒素などの加圧ガスを導入する。これにより、CVD原料容器103内の圧力が上昇し液体のCVD原料が気化器105へ送られる。このとき、原料供給器115によってCVD原料の流量が制御される。また、キャリアガス導入配管104より、窒素が導入される。液体のCVD原料は気化器内の気化室へ噴霧されて気化し、CVD原料ガスとなる。

【0014】CVD原料ガスは原料ガス輸送管117を通してミキサー部107へ到達する。このとき、原料ガス輸送管117の周りに設けられた輸送管加熱ヒータ141によりCVD原料ガスが液化するのを防いでいる。また、原料ガス輸送管117には、ベントライン152が接続されている。ミキサー部107において、CVD原料ガスは酸素と混合される。酸素と混合されたCVD原料ガスは、ガスノズル111dより吹出る。基板ヒータによって加熱された基板上に薄膜が形成される。

【0015】液体原料としては、Ba、Sr、Tiをそれぞれ含む有機金属錯体を有機溶媒に溶解させたものを使用している。なお、図15においては、CVD原料容器103は、1系統しか示されていないが、実際には、CVD原料容器103は3系統設けられている。それぞれのCVD原料容器から、液体のCVD原料が1つの気化器105へ供給される。

【0016】反応室111は酸素雰囲気である。圧力は1~10 Torrである。基板ヒータの設定温度は400~600℃である。これは、成膜時の温度が比較的低いほどカバレッジが良好なためである。成膜速度が30 Å/min、膜厚が300 Åとなるように液体原料の流量および成膜時間を制御した。基板上に形成される膜はBST膜[(Ba、Sr)TiO₃]である。BST膜の組成比(Ba+Sr)/Tiが1.0となるように成膜される。

【0017】また、PtやRuなどの下部電極上にBST膜が形成され、さらに、そのBST膜の上にPtやRuなどの上部電極が形成された試料が作成される。この試料を用いて、BST膜のリーク電流や酸化膜換算膜厚等の電気的特性が測定される。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】上述した溶液気化CVD

D装置によってBST膜を形成するには、CVD原料としてDPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を用いた。この場合、溶液原料とキャリアガスの気液混合体が外径1/6インチのテフロン製ノズルから温度250℃の気化系へと噴霧される。このとき、ノズル先端で溶液原料の凝縮による詰まりが生じる。また、成膜を重ねるたびに気化室の内側の側面に残渣が発生し、同じ組成、膜厚のBST膜を安定に成膜できなくなる問題が生じる。

【0019】また、気化器と反応室とを接続する配管内壁に残渣が付着することがあった。その残渣が、成膜中に反応室に入り膜中に取込まれることがある。このため、膜質が悪化するという問題があった。

【0020】また、原料ガスはミキサー部にて酸化剤としての酸素と混合される。このとき、酸素の昇温が十分ではなく、ミキサー部で原料ガスが冷却されて凝縮を起こすことがあった。このため、ミキサー部で詰まりが生じる問題があった。

【0021】さらに、成膜を重ねるたびにミキサー部の内側に残渣が発生した。また、相対的に温度の低い酸素が原料ガス輸送配管に逆拡散し、成膜時に原料ガスが冷却されて凝縮が起こった。このため、同じ組成、膜厚の成膜を安定して行なうことができないといった問題が生じた。

【0022】また、原料ガスをガスノズルにて反応室に導く際に、ガスノズルの温度はCVD原料の昇華温度または沸点以上の温度に保つ必要がある。特に、Ba(DPM)₂などに代表されるDPM系有機金属化合物のCVD原料は、昇華温度または沸点より10~20℃程度温度が高くなると熱分解を起こすことから、ガス導入系の温度は精密に制御される必要がある。

【0023】しかしながら、特にガスヘッドのガスノズル端部の温度は、400~600℃程度に加熱される基板からの輻射熱によって所定の温度以上に上昇することがある。あるいは、反対に、比較的低い温度のチャンバへの熱輻射や伝導によって所定の温度より下がることがあった。このため、気化したCVD原料が分解したりあるいは固化してしまうという問題があった。また、ガスノズルの孔が詰まってしまうという問題があった。

【0024】さらに、反応室の内壁に付着した反応生成物が成膜中に基板上に剥がれ落ち、膜特性が悪化するという問題もあった。

【0025】以上説明したように、従来の溶液気化CVD装置では、装置内において、気化室、ノズル、原料輸送配管内等にCVD原料の残渣等の異物が付着した。また、反応室の内壁には反応生成物等の異物が付着した。このため、所定の流量あるいは成分を含んだCVD原料ガスが基板上に吹付けられなくなることがあった。また、異物が基板の上に落下することがあった。その結果、基板上に所望の薄膜を安定して形成することができ

なかった。

【0026】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、化学気相成長装置内において、CVD原料の残渣や反応生成物等の異物の発生の低減が図られる化学気相成長装置を提供することを目的とする。

【0027】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の局面における化学気相成長装置は、金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、原料容器と接続され、原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、気化器と接続され、気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置である。気化器は、実質的に円柱形状をなす空間を含む気化室を有している。原料容器から供給されるCVD原料が、円柱形状をなす空間を囲む円筒状側面から気化室へ導入される。気化したCVD原料が、円筒状側面から反応器へ送られる。

【0028】この構成によれば、原料容器に貯蔵されたCVD原料が気化器へ送られ気化される。気化されたCVD原料は反応器へ送られて、基板上に吹付けられ、基板上に薄膜が形成される。このとき、気化室に導入されたCVD原料は、円筒状側面に沿って気化室内を流れる。大部分のCVD原料は気化室内を滑らかに循環する。これにより、CVD原料が気化室に滞在する時間が長くなり、十分に気化が行なわれる。気化室内の気化されずに残るCVD原料の残渣が低減する。十分に気化されたCVD原料は、気化室内を循環するCVD原料の流れを乱すことなく円筒状側面から排出される。このようにして、所定量の気化されたCVD原料が反応器に送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0029】好ましくは、原料容器から供給されるCVD原料は、円筒状側面に沿うように前記気化室へ導入される。

【0030】この場合、CVD原料が円筒状側面の接線方向の速度を有して気化室内に導入されるため、乱流が発生することなく最も滑らかに気化室内を循環することができる。これにより、気化がより十分に行なわれ、CVD原料の残渣が低減する。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がより安定する。

【0031】また好ましくは、円柱形状をなす空間を囲む面には、複数の凹凸部が形成されている。

【0032】この構成によれば、気化室を囲む面の表面積が増加する。このため、気化室を囲む面に付着した液体のCVD原料が容易に気化する。これにより、CVD原料はさらに十分に気化され、CVD原料の残渣が低減する。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がさらに安定する。

【0033】本発明の第2の局面における化学気相成長装置は、金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯

蔵する原料容器と、原料容器と接続され、原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、気化器と接続され、気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置である。気化器は、原料容器から供給されるCVD原料を気化させる気化室とノズルとを有している。ノズルは、金属よりなり、CVD原料を気化室に導入するための、ノズル先端部とノズル先端部に接続された肉厚部を有するノズル肉厚部とを含んでいる。

【0034】この構成によれば、ノズル先端部の熱がノズル肉厚部へ伝導することによりノズル先端部近傍の温度が上昇するのが抑制される。また、ノズルが変形するのが防止される。このため、ノズル先端部においてCVD原料が分解して発生する異物が低減され、また、ノズルの詰まりが抑制される。これにより、所定量のCVD原料が気化されて、反応器へ送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0035】本発明の第3の局面における化学気相成長装置は、金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、原料容器と接続され、原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、気化器と接続され、気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置である。原料輸送配管と、洗浄液供給手段と、洗浄液排出手段とを備えている。原料輸送配管は、気化室から反応器へ気化されたCVD原料を送る。洗浄液供給手段は、原料輸送配管に洗浄液を導入する。洗浄液排出手段は、原料輸送配管に導入された洗浄液を排出する。

【0036】この構成によれば、洗浄液が洗浄液供給手段により原料輸送配管へ導入される。原料輸送配管に導入された洗浄液は洗浄液排出手段により排出される。これにより、原料輸送配管内に付着した異物等が取り除かれ、気化器から反応器へ所定量の気化されたCVD原料を安定して送ることができる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0037】好ましくは、気化器は、原料容器から供給されるCVD原料を気化させる気化室と、CVD原料を気化室へ導入するためのノズルを含むノズル配管とを有している。しかも、ノズル配管と原料輸送配管とは、気化室を介して実質的に鉛直方向に沿ってそれぞれ気化室に取り付けられている。洗浄液供給手段は、ノズル配管近傍に設けられている。洗浄液排出手段は、反応器近傍の原料輸送配管に設けられている。

【0038】この構成によれば、洗浄液供給手段によりノズル近傍に導入された洗浄液はノズルを通して原料輸送配管に送られる。原料輸送配管に送られた洗浄液は、洗浄液排出手段により排出される。このとき、ノズルと原料輸送配管の内壁とに付着した異物等が除去される。これにより、気化器から反応器へ気化されたCVD原料

をさらに安定して送ることができる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がより安定する。

【0039】本発明の第4の局面における化学気相成長装置は、金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、原料容器と接続され、原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、気化器と接続され、気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置である。反応器は、気化器から送られた気化したCVD原料と酸化剤とを混合する混合器を含んでいる。混合器は、気化したCVD原料に酸化剤を供給するための酸化剤供給配管と、加熱部とを有している。加熱部は、酸化剤供給配管に設けられ、酸化剤が流れる方向に向かって設けられた螺旋状の側溝と加熱手段とを含んでいる。

【0040】この構成によれば、特に、気化されたCVD原料と混合される酸化剤が短時間に効率よく加熱される。酸化剤と混合される気化したCVD原料が冷やされて残渣等の異物が発生することがなくなる。これにより、所定量の気化されたCVD原料が反応器に送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0041】本発明の第5の局面における化学気相成長装置は、金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、原料容器と接続され、原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、気化器と接続され、気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置である。反応器は、基板を加熱するための加熱手段と気化されたCVD原料を基板上に吹付けるためのガスノズルを有している。ガスノズルの表面に、熱線に対して所定の反射率を超える処理か、または、熱線に対して所定の熱吸収性を超える処理が施されている。

【0042】この構成によれば、まず、ガスノズルの表面に熱線に対して所定の反射率を超える処理が施されている場合には、ガスノズルはその表面において加熱手段から輻射された大部分の熱線（赤外線）を反射するため、ガスノズルの温度が過度に上昇するのが抑えられる。次に、ガスノズルの表面に熱線に対して所定の熱吸収性を超える処理が施されている場合には、ガスノズルは加熱手段から輻射された熱線を積極的に吸収して、ガスノズルから輻射することによって、あるいは、反応器等へ伝導することによって失われる熱分を補い、ガスノズルの温度を補償する。

【0043】このようにしていずれの場合もガスノズルの温度は、ほぼ一定の温度に保たれる。これにより、気化したCVD原料が固化あるいは分解して発生する異物の量が低減する。その結果、ガスノズルから所定量の気化されたCVD原料が安定して吹出され、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0044】本発明の第6の局面における化学気相成長装置は、金属化合物を溶媒に溶解させたCVD原料を貯蔵する原料容器と、原料容器と接続され、原料容器から供給されたCVD原料を気化する気化器と、気化器と接続され、気化器から送られた気化したCVD原料を吹付けて基板上に薄膜を形成する反応器とを備えた化学気相成長装置である。反応器は、壁面によって囲まれた反応室を有している。反応室の内壁を不活性被覆層にて被覆するとともに、その内壁を300～500℃の温度範囲にて加熱する。

【0045】この構成によれば、特に、300～500℃に加熱された反応室内壁へは反応生成物がほとんど付着しない。その結果、基板上に反応生成物が落下するのが抑制され、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。また、反応室内壁のクリーニングが容易になり化学気相成長装置の稼働率も向上する。

【0046】好ましくは気化器は、CVD原料を気化器へ導入するためのノズルと、ノズルを挿入したノズル挿入配管とを有している。そのノズル挿入配管に不活性ガスを導入するとともに、ノズル挿入配管に導入された不活性ガスをノズル側から吹出させる。

【0047】この構成によれば、特に、液体のCVD原料がノズルから噴霧される際に、その噴霧されるCVD原料の周囲を取り巻くようにノズル挿入配管から不活性ガスが吹出る。これにより、CVD原料が液溜りなくスムーズに噴霧され、ノズルの詰りが解消される。これにより、液体のCVD原料の気化が十分に行なわれ、所定量の気化したCVD原料が反応器に送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0048】また好ましくは、ノズルはステンレスから形成されている。この場合、ノズルの耐久性が向上するとともに、洗浄も容易で繰返し使用することができる。

【0049】さらに好ましくは、ステンレスから形成されたノズルの内周面にテフロンを被覆する。この場合、液体のCVD原料とノズルとの濡れ性がより小さくなる。これにより、CVD原料の気化室への噴霧がより安定して行なわれる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がさらに安定する。

【0050】好ましくは、金属化合物として、Ba、Sr、Tiをそれぞれ含む有機金属錯体を用い、溶媒として有機溶媒を用いる。

【0051】この場合、基板上にBST膜(BaSr)TiO₃が形成される。また好ましくは、有機金属錯体として、バリウムジビバロイルメタナート[Ba(DPM)₂]、ストロンチウムジビバロイルメタナート[Sr(DPM)₂]、チタニルジビバロイルメタナート[TiO(DPM)₂]を用いる。溶媒として、テトラヒドロフラン[THF]を用いる。

【0052】この場合、基板上にBST膜(BaSr)TiO₃を安定して形成することができる。

【0053】

【発明の実施の形態】本発明の化学気相成長装置では、気化器構造を最適化することによりCVD原料の気化が十分に行なわれる。気化されたCVD原料が反応室へ安定して供給され、高誘電率薄膜であるBST膜の安定な成膜が可能である。また、洗浄液としての液体有機溶剤を用い、気化室と反応室間の原料輸送配管を洗浄する。原料輸送配管内壁の残渣が除去され、反応室へ気化したCVD原料を安定に供給することができる。

【0054】また、ガスヘッドのガスノズルの表面を、ガスヘッドの材料の熱吸収率とは異なる熱吸収率の材質でコーティングすることにより、ガスノズルの温度を安定にすることができる。また、酸化剤としての酸素の昇温方法を最適化することにより、ミキサー部における気化したCVD原料と酸素との混合が円滑に行なわれる。また、反応室内壁を不活性被覆層としての石英またはシリコン酸化膜でコーティングするとともに、反応室内壁を300～500℃の温度範囲にて加熱することにより、反応室内壁への反応生成物の堆積が抑制され、反応室のクリーニングが容易になる。以下実施の形態においてそれぞれ説明する。

【0055】実施の形態1

実施の形態1に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。図1を参照して、化学気相成長装置1は、CVD原料容器3と気化器5と反応器11とを備えている。CVD原料容器3には、CVD原料を圧送するための加圧管13が設けられている。CVD原料容器3と気化器5との間には、所定量のCVD原料を供給するための原料供給器15が設けられている。

【0056】原料供給器15を通過したCVD原料は、キャリアガス導入配管4より導入された窒素と混合され気液混合体となる。気化器5とミキサー部7とを接続する原料輸送配管17には、配管加熱ヒータ33が設けられている。また、原料輸送配管17には、パージ等の際の不要なCVD原料を排出するためのベントライン52が設けられている。

【0057】反応器11には、ミキサー部7が設けられている。そのミキサー部7には酸化剤供給配管21が接続され、酸化剤としての酸素が供給される。その酸化剤供給配管21には、酸化剤加熱器9が設けられている。反応器11は、反応室11eを有している。その反応室11e内には、気化されたCVD原料を吹出すためのガスヘッド11aと基板11cを載置するためのステージ11bが設けられている。

【0058】液体原料としては、Ba、Sr、Tiをそれぞれ含む有機金属錯体を有機溶媒に溶解させたものを適用する。より具体的には、有機金属錯体として、バリウムジビバロイルメタナート[Ba(DPM)₂]、ストロンチウムジビバロイルメタナート[Sr(DPM)₂]およびチタニルジビバロイルメタナート[TiO

(DPM)₂]を用いる。溶媒としては、テトラヒドロフラン[THF]を用いる。この場合、基板上にBST膜(BaSr)TiO₃が形成される。

【0059】なお、図1においては、CVD原料容器3は、1系統しか示されていないが、実際には、CVD原料容器3は3系統設けられている。それぞれのCVD原料容器から、液体原料が1つの気化器5へ供給される。

【0060】特に、本化学気相成長装置の場合、気化器5は、図2(a)～(c)に示す構造を有している。図2(a)は気化器の上面を、同図(b)は同図(a)に示すA-Aにおける断面を、同図(c)は同図(a)に示すB-Bにおける断面をそれぞれ示す。図2(b)を参照して、気化器5には、気化器上部5dと気化器下部5eとによって気化室5fが形成されている。気化室5fは実質的に円柱形状をなしている。気化器上部5dには、ノズル挿入用配管5bが設けられ、ノズル5cが装着されている。すなわち、ノズル5cは、円柱形状の気化室5fの円筒状側面に相当する周面6に取り付けられている。なお、ノズルはテフロン製であり、その外径は1/16インチである。ノズル挿入用配管5bの外径は1/8インチである。

【0061】また、気化器下部5eには、原料ガスを反応室へ送るための原料輸送配管接続孔5gが設けられている。すなわち、原料輸送配管が、周面6に接続される。また、気化器上部5dと気化器下部5eとにはロッドヒータ5hが設けられている。このロッドヒータ5hにより気化室5f内は約250℃に保持されている。

【0062】次に、この化学気相成長装置による薄膜形成について説明する。図1および図2(b)を参照して、CVD原料容器内の液体CVD原料は、加圧管13に導入された窒素などの加圧ガスにより圧送されて気化器5へ送られる。このとき、原料供給器15によって液体CVD原料の流量が制御される。また、原料供給器15を通過した後、液体のCVD原料とキャリアガスとしての窒素とが混合されて気液混合体となる。気液混合体は、ノズル5cから噴霧され、気化室5f内の周面6に沿って気化室5f内を循環する。

【0063】この流れにより、気液混合体が気化室5f内に滞在する時間がより長くなる。このため、液体CVD原料の気化が十分に行なわれ、気化室5f内の残渣が低減する。気化されたCVD原料はCVD原料ガスとなる。CVD原料ガスは、原料輸送配管17を経てミキサー部7へ到達する。ミキサー部7にてCVD原料ガスは酸化剤としての酸素と混合される。酸素と混合されたCVD原料ガスは、ガスヘッド11aに設けられた複数のガスノズル11dを介して基板11c上に吹付けられる。

【0064】この構成によれば、特に、気液混合体が気化室5f内で滞在する時間がより長くなる。これにより、液体のCVD原料が十分に気化され、気化室5f内

の残渣量が低減する。気化したCVD原料は、気化室5f内を循環する流れを乱すことなく周面6に設けられた原料輸送配管接続孔5gから排出される。所定量のCVD原料ガスが反応器11へ送られる。その結果、長時間にわたって同じ膜質のBST膜を安定して成膜することが可能となった。具体的には、気化器5内のクリーニングが、従来BST膜100枚成膜ごとに1回の頻度から、BST膜300枚成膜ごとに1回の頻度に低減することができた。

【0065】実施の形態2

実施の形態2に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、特に気化器が図3に示す構造を有している。すなわち、図3を参照して、ノズル5cを挿入したノズル挿入用配管5bは、ノズル5cから吹出る気液混合体の吹出す方向が、特に、気化室5fの周面6の接線方向に沿うように設けられている。これ以外の構成については、実施の形態1において説明した化学気相成長装置と同じなので詳しい説明は省略する。

【0066】この化学気相成長装置によれば、気化室に導入された気液混合体は、乱流を伴うことなく気化室5fの周面6に沿って気化室5f内を最も滑らかに循環する。これにより、気液混合体の気化室5fに滞在する時間がさらに長くなる。このため、液体のCVD原料がさらに十分に気化されて、気化室5f内の残渣量が低減する。その結果、成膜を長時間安定して行なうことができる。具体的には、気化器内のクリーニングが、従来BST膜100枚成膜ごとに1回の頻度から、400枚成膜ごとに1回の頻度に減少することができた。

【0067】また、図3に示すように、気化されたCVD原料ガスを反応器へ導くための原料輸送配管接続部5gを、気化室5f下部の周面6に設けてもよい。この場合には、気化器5の直下近傍に反応器が配置され、気化器と反応器とがほぼ直線状の原料輸送配管にて接続される。これにより、構造のよりシンプルな化学気相成長装置を構成することができる。

【0068】実施の形態3

実施の形態3に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、特に気化器が図4に示す構造を有している。すなわち図4を参照して、気化器5は、ノズル5cを挿入する配管にアシストガス5jを導入するための導入口を設けたアシストガス導入口付ノズル挿入用配管5iを備えている。アシストガス導入口付ノズル挿入用配管5iの外径は、1/8インチである。ノズル5cの外径は1/16インチである。これ以外の構成については、実施の形態2において説明した化学気相成長装置と同様なので詳しい説明は省略する。

【0069】この化学気相成長装置によれば、気液混合体がノズルから噴霧される際に、その気液混合体の周囲を取り囲むようにアシストガスも同時に噴霧される。こ

れにより、ノズルから噴霧される気液混合体が液溜りなくスムーズに噴霧される。このため、ノズル先端におけるCVD原料の詰まりが防止される。また、アシストガスは、ノズルおよび気液混合体が所定温度以上に上昇するのも防止する効果も有している。

【0070】なお、アシストガスとしては窒素などの不活性ガスが好ましい。また、ノズルの材料としては、ステンレスを用いてもよい。また、この場合、気化室5fの形状も円柱形状に限られず、たとえば、角柱形状のものであってもよい。

【0071】実施の形態4

実施の形態4に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、特に気化器が図5に示す構造を有している。すなわち図5を参照して、気化室5fの周面6に凹部5kが形成されている。気化器上部5dと気化器下部5eにはテープヒータ5mが設けられている。これ以外の構成については実施の形態1において説明した化学気相成長装置と同様なので詳しい説明は省略する。

【0072】本化学気相成長装置によれば、凹部5kにより周面6の表面積が増加する。気化室5fに導入された気液混合体は、周面6に沿って気化室内5fを循環する。その際に、周面6に付着した液体のCVD原料がより早く気化する。これにより、液体のCVD原料がさらに十分に気化される。従来の気化器では、気化されずに残った残渣が気化室内に生じたが、本構造の気化器では、残渣の発生はほとんどなくなった。また、液体のCVD原料が十分に気化されたことにより、BST膜の組成比などの膜質の均一性がさらに向上した。

【0073】なお、気化室5fの周面6には凹部5kを形成したが、凸部を形成しても同様の効果を得ることができる。

【0074】実施の形態5

実施の形態5に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、特に、気化器が図6に示す構造を有している。すなわち図6を参照して、気化器5は、気化器上部5dと気化器下部5eとにより気化室5fが形成されている。気化器上部5dにノズル5cが装着されている。ノズル5cは、ステンレスから形成され、ノズル先端部26aとノズル肉厚部26bとを有している。ノズル先端部26aの外径は1/16インチである。ノズル肉厚部26bの外径は30mmである。気化器上部5dとノズル肉厚部26bとの間には、アルミ製恒熱板24と耐熱性Oリング25が設けられている。これ以外の構成については、実施の形態1において説明した化学気相成長装置と同じなので詳しい説明は省略する。

【0075】ところで、気化室5fはロッドヒータ5hにより約250℃に保持されている。本化学気相成長装置の場合、ノズル5cはステンレスから形成されている

ため、テフロンから形成されたノズルと比較すると、熱による変形等がない。また、ノズル5cはノズル先端部26aとノズル肉厚部26bとを有している。このため、ノズル先端部26aの熱が容易にノズル肉厚部26bへ伝導する。これにより、ノズルはノズル先端部近傍のみが温度上昇し、ノズルにおいてCVD原料の詰まりが抑制される。ノズルからは所定量のCVD原料が噴霧される。その結果、長時間にわたってBST膜を安定して成膜することが可能となった。具体的には、気化器内のクリーニングが、BST膜を100枚成膜するごとに1回の頻度から、300枚成膜するごとに1回の頻度に減少することができた。

【0076】気化室5fの断面形状は、図6では実質的に矩形であるが、実施の形態1～4において説明した構造であっても同様の効果を得ることができるのは言うまでもない。

【0077】実施の形態6

実施の形態6に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、気化室にCVD原料を導入するためのノズルが図7に示す構造を有している。すなわち図7を参照して、ノズル5cには、ノズルステンレス部29上に多孔質セラミックス27を介在させ、テフロン含浸層28が形成されている。図7(b)は、図7(a)に示すA-Aにおける断面を示す。これ以外の構成については、実施の形態1～5において説明した化学気相成長装置、あるいは、それらを組合せた構成と同様である。このため、詳しい説明は省略する。

【0078】本化学気相成長装置によれば、ノズルの内面にはテフロン含浸層28が形成されている。テフロンは、極めて濡れ性の小さな材料であるため、気液混合体は滞ることなくスムーズに気化室へ供給される。これにより、ノズルの詰まりを大幅に低減することが可能となった。具体的には、気化器内のクリーニングが、BST膜100枚成膜ごとに1回の頻度から、400枚成膜ごとに1回の頻度に減少することができた。また、BST膜の組成比などの膜質の特性が向上した。

【0079】実施の形態7

実施の形態7に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、特に、気化器5で気化されたCVD原料を反応器11へ送る原料輸送配管17が図8に示す構造を有している。すなわち図8を参照して、原料輸送配管17と気化器5との近傍に洗浄液としての液体有機溶剤30を導入するための液体有機溶剤供給バルブ31を設けている。また、原料輸送配管17と反応器11との近傍に、原料輸送配管17に導入された液体有機溶剤を排出するための液体有機溶剤排出バルブ34を設けている。これ以外の構成については、実施の形態1～6において説明した化学気相成長装置、あるいは、それらを組合せた構成と同様である。このため、詳しい説明は省略する。

【0080】本化学気相成長装置によれば、BST膜の終了後、原料輸送配管17の温度が常温まで下がった状態で、液体有機溶剤供給バルブ31を開き、液体有機溶剤30を原料輸送配管17に流し込む。原料輸送配管17に流し込まれた有機溶剤は、原料輸送配管の内壁を洗浄し、液体有機溶剤排出バルブから排出される。これにより、原料輸送配管17の内壁に付着した残渣等の異物が除去され、気化室から反応器へCVD原料ガスを安定して供給することができる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0081】なお、液体有機溶剤としては、溶媒と同じテトラヒドロフランを適用するのが好ましい。また、洗浄液の排出には、ペントラインを用いてもよい。

【0082】実施の形態8

実施の形態8に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、気化器と原料輸送配管とが図9に示す構造を有している。すなわち図9を参照して、ノズル5cと原料輸送配管接続孔5gとが気化室5fを介して実質的に鉛直方向になるようにそれぞれ設けられている。この場合、洗浄液としての有機溶剤は、ノズル5cに導入される。ノズル5cから出た有機溶剤は、原料輸送配管接続孔5gに到達し原料輸送配管17に導入される。原料輸送配管17に導入された有機溶剤は、液体有機溶剤排出バルブ34より排出される。これにより、ノズルおよび原料輸送配管の内壁に付着した異物が除去され、反応器へCVD原料ガスを安定して供給することができる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がさらに安定する。

【0083】なお、気化室としては、実施の形態1～4において説明した円柱形状の気化室であっても、同様の効果を有することは言うまでもない。

【0084】実施の形態9

実施の形態9に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、酸化剤加熱器が図10(a)、(b)に示す構造を有する。なお、図10(b)は、図10(a)に示す酸化剤加熱器の縦断面構造図である。図10(b)を参照して、酸化剤加熱器9は、酸化剤供給口35、螺旋溝37、酸化剤排出口38およびハロゲンランプ36を有している。これ以外の構成については実施の形態1～8において説明した化学気相成長装置、あるいは、それらを組合せた構成と同様である。このため、詳しい説明は省略する。

【0085】酸化剤供給口35から供給された酸化剤としての酸素は、螺旋溝37に沿って流れる。このとき、酸素はハロゲンランプ36によって加熱される。酸素は螺旋溝37に沿って流れるため、酸素はハロゲンランプ36により十分に加熱される。十分に加熱された酸素は、酸化剤排出口38よりミキサー部へ送られる。この酸化剤加熱器9により酸素は十分に加熱され、ミキサー部において酸素と混合されて生ずるCVD原料の残渣量

は皆無となった。

【0086】また、酸素の原料輸送配管への逆拡散もほとんどなくなった。その結果、CVD原料ガスの温度低下もなくなり、基板上の長期安定成膜が可能となった。具体的にはミキサー部のクリーニングが、BST成膜100枚成膜ごとに1回の頻度から、BST膜800枚以上成膜ごとに1回の頻度にまで減少することができた。また、BST膜の組成比のばらつきも極めて小さくなった。

【0087】実施の形態10

実施の形態10に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、反応器が図11に示す構造を有している。すなわち図11を参照して、反応器11は、反応室11e、ガスヘッド11aおよび基板11cを載置するためのウエハステージ11bを有している。ガスヘッド11aには、CVD原料ガスと酸素ガスとを吹出すための複数のガスノズル11dが設けられている。ウエハステージ11bには、基板11cを加熱するための基板ヒータ43が設けられている。また、ガスヘッド11aはセラミックブロック45を介して反応室内壁12に固定されている。ガスノズル11dの近傍には、所定の反射率を超える処理が施され、表面が平滑化処理されたアルミコーティング層46が形成されている。なお、これ以外の構成については実施の形態1〜9で説明した化学気相成長装置、あるいは、それらを組合せた構成と同様である。このため、詳しい説明は省略する。

【0088】CVD原料ガスと酸素40は、原料導入配管用ヒータ41によりその温度が下げられることなくガスヘッド11aに導入される。原料導入配管用ヒータ41の温度は約250℃程度である。この温度では、CVD原料ガスは分解または固化することがない。ガスヘッド11aに導入されたCVD原料ガスと酸素とは、複数のガスノズル11dを経て基板11c上に吹付けられる。基板11cは基板ヒータ43により400〜600℃の温度範囲で加熱されている。基板11c上にはBST膜が形成される。

【0089】ところで、ガスヘッド11aはセラミックブロック45により反応室内壁12に固定されている。このセラミックブロック45は、その熱伝導率が低いため、特にガスノズル11d近傍の熱が反応室内壁12へ伝導するのを抑制する。これにより、ガスヘッド11aの温度が低下するのが抑制される。また、ガスノズル11dの近傍に形成されたアルミコーティング層46の表面には平滑化処理が施されているため、基板ヒータ43から輻射された大部分の熱線が、その表面において反射される。その結果、ガスノズル11d近傍の温度が過度に上昇するのが抑制され、ほぼ250℃に保たれる。これにより、CVD原料ガスがガスノズル11d近傍で分解することなく、所定量のCVD原料ガスが基板11c

上に吹付けられる。その結果、BST膜の安定な成膜を行なうことができる。

【0090】なお、アルミコーティング層46に施される平滑化処理は、熱線に対する反射率（表面で反射された熱線のエネルギーと表面に入射してきた熱線のエネルギーとの比）がより高くなるような処理であればよく、たとえば、鏡面加工を施してもよい。また、平滑化処理により熱線に対してより大きな反射率を有するような材料であれば、アルミニウムに限られない。

【0091】さらに、熱線を反射してガスノズルの温度を過度に上昇させないような反射率を有するように処理が施されていれば、上述した手段に限られない。

【0092】実施の形態11

実施の形態11に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、反応器11が、図12に示す構造を有している。すなわち図12を参照して、ガスヘッド11a近傍には、所定の熱吸収性を超える処理が施され、アルマイト黒色層47が形成されている。ここで、熱吸収性とは、熱の吸収のしやすさを意味する。そのガスヘッド11aは反応室内壁12に直接固定されている。これ以外の構成については、実施の形態10において説明した化学気相成長装置と同様なので詳しい説明は省略する。

【0093】反応器11においては、ガスノズル11dからの輻射によって、あるいは、ガスノズル11d近傍から反応室内壁12への伝導によって熱が失われて、ガスノズル11d近傍の温度は低下する。しかしながら、ガスノズル11dの近傍にはアルマイト黒色層47が形成されている。このアルマイト黒色層47は基板ヒータ43から輻射された熱線を積極的に吸収して、ガスノズル11dの温度を補償するため、ガスノズル11dの温度はほぼ250℃に保たれる。これにより、CVD原料ガスがガスノズル11d近傍で固化することなく、所定量のCVD原料ガスが基板11c上に吹付けられる。その結果、BST膜の安定な成膜を行なうことができる。

【0094】なお、アルマイト黒色層の他に、たとえば、アルミナやSiC（シリコンカーバイド）などを用いてもよい。

【0095】また、所定の熱吸収性を超える処理としては、ガスノズルの温度を補償し得る熱線を吸収するような処理であればよく、上述した手段に限られない。

【0096】実施の形態12

実施の形態12に係る化学気相成長装置について図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、反応室が図13に示す構造を有している。すなわち図13を参照して、反応室内壁12およびステージ11bの表面には、不活性被覆層としてのシリコン酸化膜49が形成されている。ガスヘッド11aにはガスヘッドヒータ48が形成されている。反応室内壁12の外側には反応室内壁用ヒータ50が設けられている。これ以外の構成について

は、実施の形態1～11において説明した化学気相成長装置、あるいは、それらを組合せた構成と同様である。このため、詳しい説明は省略する。

【0097】ガスヘッド11aに導入されたCVD原料ガスと酸素40は、ガスノズル11dより基板11c上に吹付けられ、反応室11内を拡散する。反応室内壁12は反応室内壁用ヒータ50により所定の温度に加熱されている。このとき、200℃以下では、CVD原料ガスは液化して付着することがあり、500℃以上では反応生成物が付着することがあることから、200～500℃に加熱されていることが望ましく、300～500℃がなお一層望ましい。この温度範囲では、シリコン酸化膜49で被覆された反応室内壁12には反応生成物がほとんど付着しない。その結果、反応室の内壁から基板11c上に落下する異物がほとんどなくなる。また、反応室11e内のクリーニングが非常に容易になり、化学気相成長装置の稼働率を上げることができる。

【0098】実施の形態13

実施の形態13に係る化学気相成長装置を図を用いて説明する。本化学気相成長装置は、反応室11が図14に示す構造を有している。すなわち図14を参照して、特に、反応室内壁12およびステージ11bの表面には、不活性被覆層としての石英層51が形成されている。これ以外の構成については実施の形態12において説明した化学気相成長装置と同様なので詳しい説明は省略する。

【0099】実施の形態12において説明したように、反応室内壁12は反応室内壁用ヒータ50により、300～500℃の温度範囲にて加熱されている。これにより、石英層51で被覆した反応室内壁12には反応生成物がほとんど付着しない。これにより、反応室の内壁から基板11c上に落下する異物がほとんどなくなる。また、反応室11のクリーニングが容易になり、装置の稼働率を上げることができる。

【0100】なお、上記各実施の形態では、基板上にBST膜(BaSrTiO_3)を形成するために、金属化合物としての有機金属錯体を用いた。より具体的には、バリウムジビバロイルメタナート $[\text{Ba}(\text{DPM})_2]$ 、ストロンチウムジビバロイルメタナート $[\text{Sr}(\text{DPM})_2]$ およびチタニルジビバロイルメタナート $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ を用いた。また、溶媒としては有機溶媒を用い、より具体的には、テトラヒドロフラン $[\text{THF}]$ を用いた。

【0101】この他にCVD原料としては、基板上にBST膜(BaSrTiO_3)を形成できる原料であればよく、Ba、Sr、Tiをそれぞれ含む他の有機金属錯体、あるいは、それらの金属を含む金属化合物を用いてもよい。また、溶媒も有機溶媒に限られず他の溶媒を用いてもよい。

【0102】また、今回開示された実施の形態はすべて

の点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記で説明した範囲ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0103】

【発明の効果】本発明の第1の局面における化学気相成長装置によれば、原料容器に貯蔵されたCVD原料が気化器へ送られ気化される。気化されたCVD原料は反応器へ送られて、基板上に吹付けられ、基板上に薄膜が形成される。このとき、気化室に導入されたCVD原料は、円筒状側面に沿って気化室内を流れる。大部分のCVD原料は気化室内を滑らかに循環する。これにより、CVD原料が気化室に滞在する時間が長くなり、十分に気化が行なわれる。気化室内の気化されずに残るCVD原料の残渣が低減する。十分に気化されたCVD原料は、気化室内を循環するCVD原料の流れを乱すことなく円筒状側面から排出される。このようにして、所定量の気化されたCVD原料が反応器に送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0104】好ましくは、原料容器から供給されるCVD原料は、円筒状側面に沿うように前記気化室へ導入される。

【0105】この場合、CVD原料が円筒状側面の接線方向の速度を有して気化室内に導入されるため、乱流が発生することなく最も滑らかに気化室内を循環することができる。これにより、気化がより十分に行なわれ、CVD原料の残渣が低減する。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がより安定する。

【0106】また好ましくは、円柱形状をなす空間を囲む面には、複数の凹凸部が形成されている。

【0107】この構成によれば、気化室を囲む面の表面積が増加する。このため、気化室を囲む面に付着した液体のCVD原料が容易に気化する。これにより、CVD原料はさらに十分に気化され、CVD原料の残渣が低減する。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がさらに安定する。

【0108】本発明の第2の局面における化学気相成長装置によれば、ノズル先端部の熱がノズル肉厚部へ伝導することによりノズル先端部近傍の温度が上昇するのが抑制される。また、ノズルが変形するのが防止される。このため、ノズル先端部においてCVD原料が分解して発生する異物が低減され、また、ノズルの詰まりが抑制される。これにより、所定量のCVD原料が気化されて、反応器へ送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0109】本発明の第3の局面における化学気相成長装置によれば、洗浄液が洗浄液供給手段により原料輸送配管へ導入される。原料輸送配管に導入された洗浄液は洗浄液排出手段により排出される。これにより、原料輸

送配管内に付着した異物等が取り除かれ、気化器から反応器へ所定量の気化されたCVD原料を安定して送ることができる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0110】好ましくは、気化器は、原料容器から供給されるCVD原料を気化させる気化室と、CVD原料を気化室へ導入するためのノズルを含むノズル配管とを有している。しかも、ノズル配管と原料輸送配管とは、気化室を介して実質的に鉛直方向に沿ってそれぞれ気化室に取り付けられている。洗浄液供給手段は、ノズル配管近傍に設けられている。洗浄液排出手段は、反応器近傍の原料輸送配管に設けられている。

【0111】この構成によれば、洗浄液供給手段によりノズル近傍に導入された洗浄液はノズルを通して原料輸送配管に送られる。原料輸送配管に送られた洗浄液は、洗浄液排出手段により排出される。このとき、ノズルと原料輸送配管の内壁とに付着した異物等が除去される。これにより、気化器から反応器へ気化されたCVD原料をさらに安定して送ることができる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がより安定する。

【0112】本発明の第4の局面における化学気相成長装置によれば、特に、気化されたCVD原料と混合される酸化剤が短時間に効率よく加熱される。酸化剤と混合される気化したCVD原料が冷やされて残渣等の異物が発生することがなくなる。これにより、所定量の気化されたCVD原料が反応器に送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0113】本発明の第5の局面における化学気相成長装置によれば、まず、ガスノズルの表面に熱線に対して所定の反射率を超える処理が施されている場合には、ガスノズルはその表面において加熱手段から輻射された大部分の熱線（赤外線）を反射するため、ガスノズルの温度が過度に上昇するのが抑えられる。次に、ガスノズルの表面に熱線に対して所定の熱吸収性を超える処理が施されている場合には、ガスノズルは加熱手段から輻射された熱線を積極的に吸収して、ガスノズルから輻射することによって、あるいは、反応器等へ伝導することによって失われる熱分を補い、ガスノズルの温度を補償する。

【0114】このようにしていずれの場合もガスノズルの温度は、ほぼ一定の温度に保たれる。これにより、気化したCVD原料が固化あるいは分解して発生する異物の量が低減する。その結果、ガスノズルから所定量の気化されたCVD原料が安定して吹出され、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0115】本発明の第6の局面における化学気相成長装置によれば、特に、300～500℃に加熱された反応室内壁へは反応生成物がほとんど付着しない。その結果、基板上に反応生成物が落下するのが抑制され、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。また、反応室内

壁のクリーニングが容易になり化学気相成長装置の稼働率も向上する。

【0116】好ましくは気化器は、CVD原料を気化器へ導入するためのノズルと、ノズルを挿入したノズル挿入配管とを有している。そのノズル挿入配管に不活性ガスを導入するとともに、ノズル挿入配管に導入された不活性ガスをノズル側から吹出させる。

【0117】この構成によれば、特に、液体のCVD原料がノズルから噴霧される際に、その噴霧されるCVD原料の周囲を取り巻くようにノズル挿入配管から不活性ガスが吹出る。これにより、CVD原料が液溜りなくスムーズに噴霧され、ノズルの詰りが解消される。これにより、液体のCVD原料の気化が十分に行なわれ、所定量の気化したCVD原料が反応器に送られる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質が安定する。

【0118】また好ましくは、ノズルはステンレスから形成されている。この場合、ノズルの耐久性が向上するとともに、洗浄も容易で繰返し使用することができる。

【0119】さらに好ましくは、ステンレスから形成されたノズルの内周面にテフロンを被覆する。この場合、液体のCVD原料とノズルとの濡れ性がより小さくなる。これにより、CVD原料の気化室への噴霧がより安定して行なわれる。その結果、基板上に形成される薄膜の膜質がさらに安定する。

【0120】好ましくは、金属化合物として、Ba、Sr、Tiをそれぞれ含む有機金属錯体を用い、溶媒として有機溶媒を用いる。

【0121】この場合、基板上にBST膜(BaSr)TiO₃が形成される。また好ましくは、有機金属錯体として、バリウムジビバロイルメタナート[Ba(DPM)₂]、ストロンチウムジビバロイルメタナート[Sr(DPM)₂]、チタニルジビバロイルメタナート[TiO(DPM)₂]を用いる。溶媒として、テトラヒドロフラン[THF]を用いる。

【0122】この場合、基板上にBST膜(BaSr)TiO₃を安定して形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係る化学気相成長装置の構成を示す図である。

【図2】 (a)は、実施の形態1に係る化学気相成長装置の気化器の上面図であり、(b)は(a)に示すA-Aにおける断面図であり、(c)は(a)に示すB-Bにおける断面図である。

【図3】 実施の形態2に係る化学気相成長装置の気化器の構造を示す断面図である。

【図4】 実施の形態3に係る化学気相成長装置の気化器の構造を示す断面図である。

【図5】 実施の形態4に係る化学気相成長装置の気化器の構造を示す断面図である。

【図6】 実施の形態5に係る化学気相成長装置の気化

器の構造を示す断面図である。

【図7】 (a)は、実施の形態6に係る化学気相成長装置の気化器のノズルの縦断面構造を示し、(b)は、(a)に示すA-Aにおける横断面を示す図である。

【図8】 実施の形態7に係る化学気相成長装置の気化器の構造を示す断面図である。

【図9】 実施の形態8に係る化学気相成長装置の気化器の構造を示す断面図である。

【図10】 実施の形態9に係る化学気相成長装置の酸化剤加熱器の構造を示す断面図である。

【図11】 実施の形態10に係る化学気相成長装置の反応室の構造を示す断面図である。

【図12】 実施の形態11に係る化学気相成長装置の

反応室の構造を示す断面図である。

【図13】 実施の形態12に係る化学気相成長装置の反応室の構造を示す断面図である。

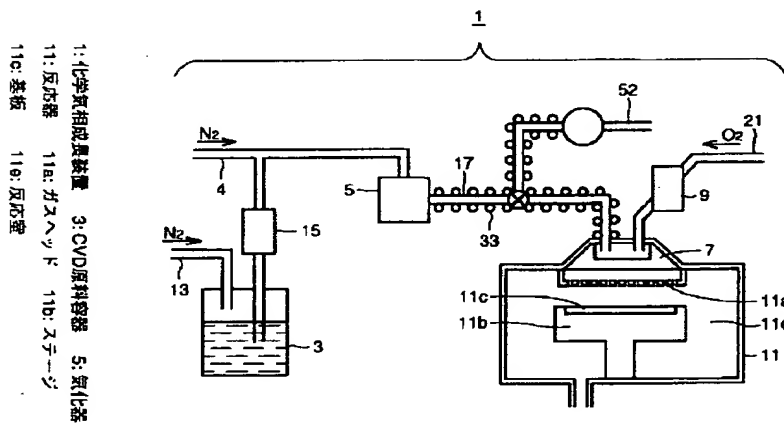
【図14】 実施の形態13に係る化学気相成長装置の反応室の構造を示す断面図である。

【図15】 従来の化学気相成長装置の構成を示す図である。

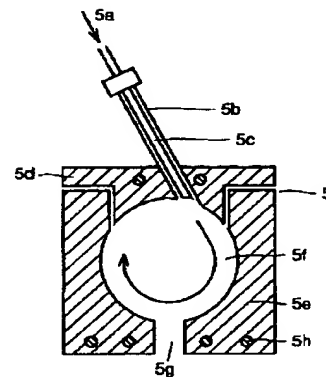
【符号の説明】

1 化学気相成長装置、3 CVD原料容器、5 気化器、7 ミキサー部、9 酸化剤加熱器、11 反応器、11a ガスヘッド、11b ステージ、11c 基板、11d ガスノズル。

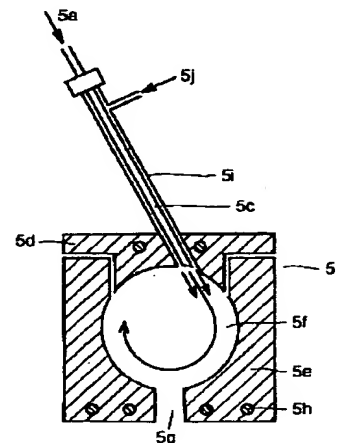
【図1】



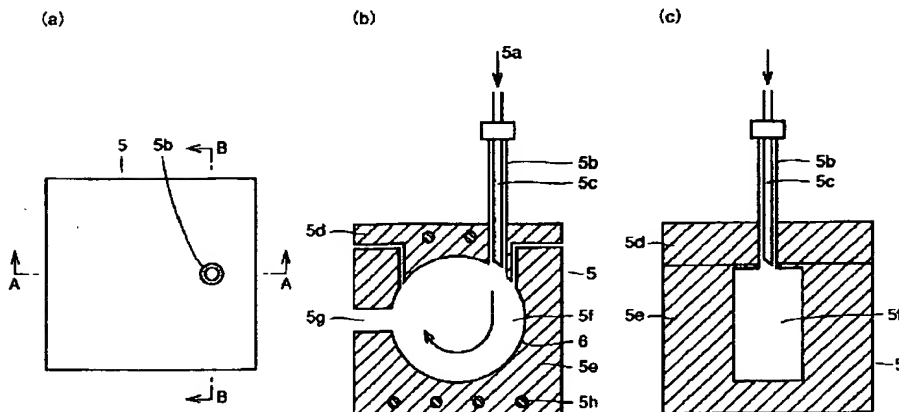
【図3】



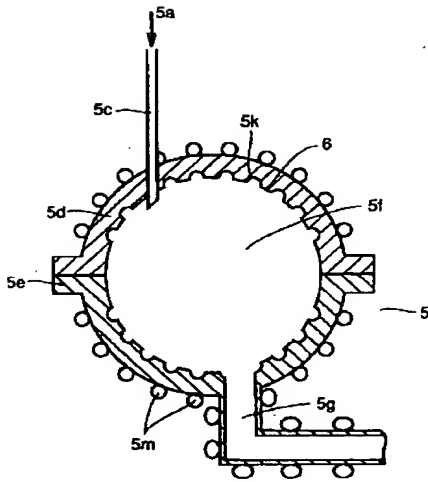
【図4】



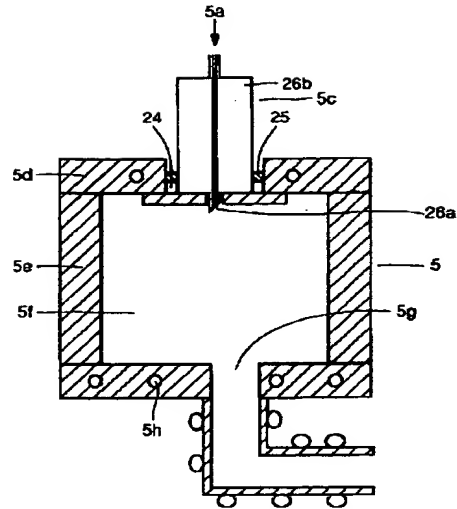
【図2】



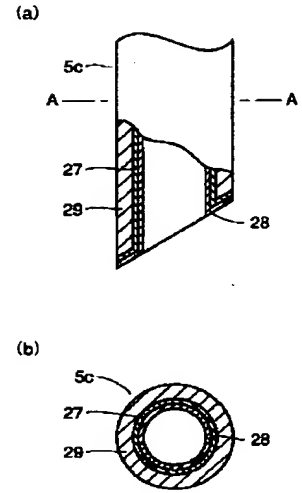
【図5】



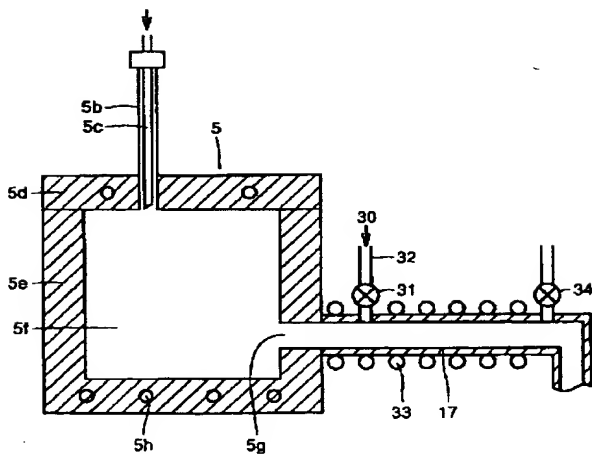
【図6】



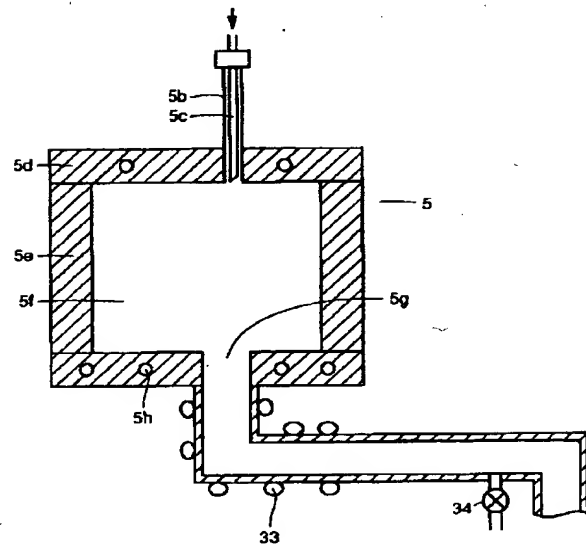
【図7】



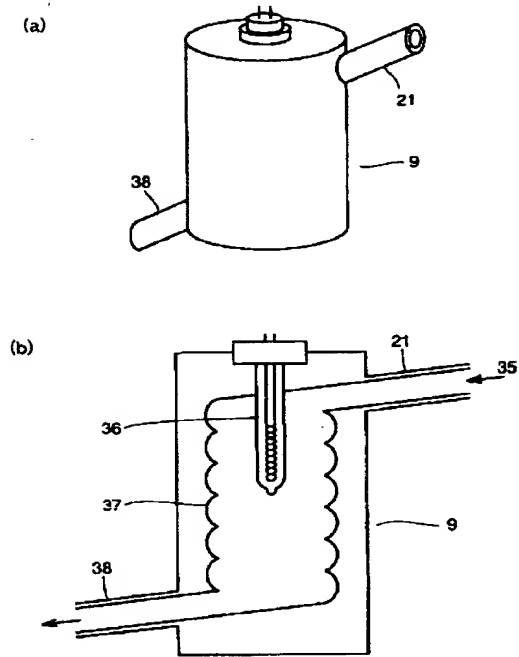
【図8】



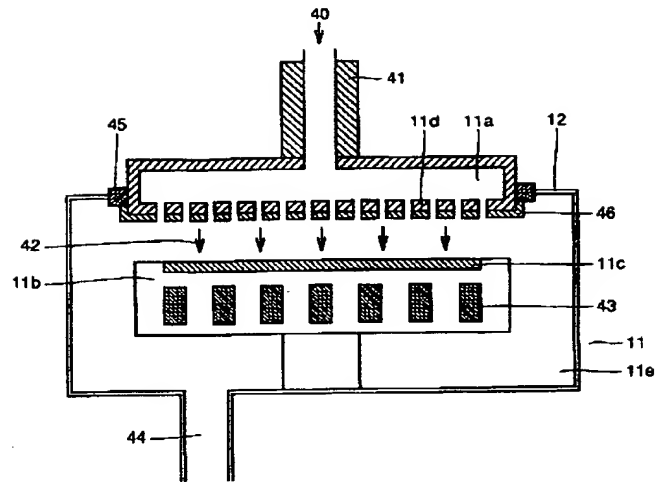
【図9】



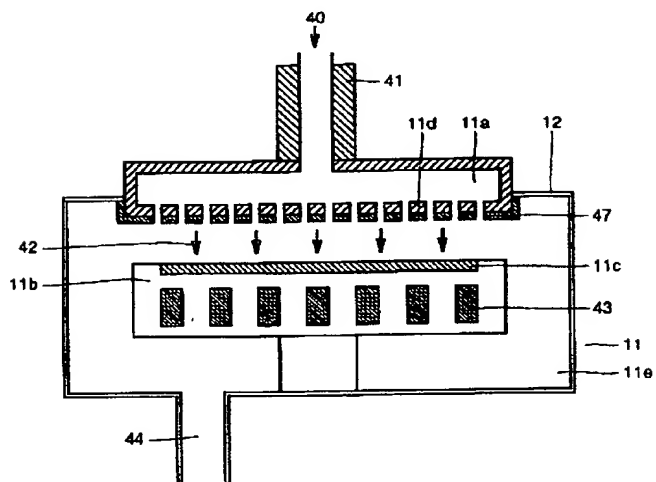
【図10】



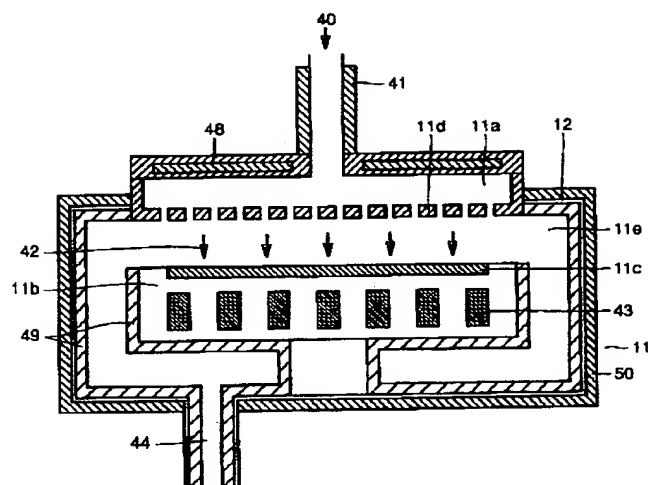
【図11】



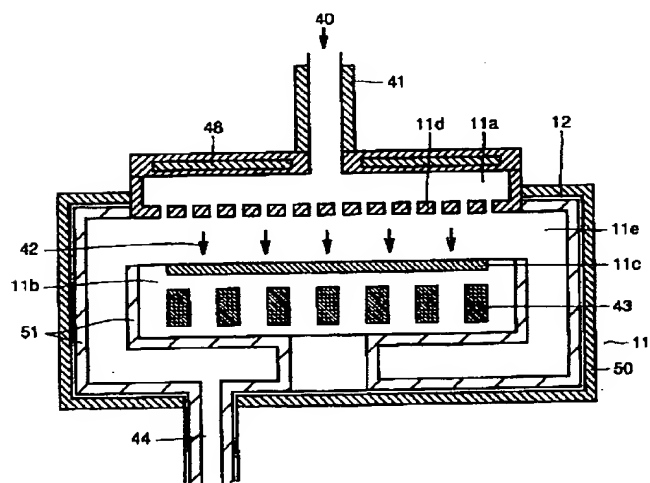
【図12】



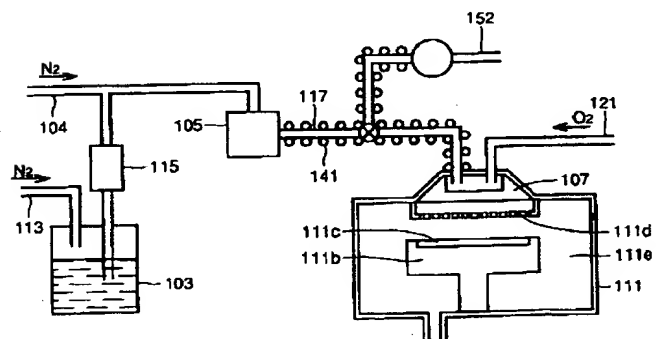
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 堀川 剛
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内